

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE19.02.03
#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 2月22日

REC'D 24 APR 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-047029

[ST.10/C]:

[JP2002-047029]

出願人
Applicant(s):

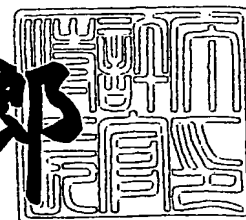
久光製薬株式会社
共同印刷株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3022318

【書類名】 特許願

【整理番号】 HM1018

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61N 1/30

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台1丁目25番11号 久光製薬株式会社 筑波研究所内

【氏名】 森 健二

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台1丁目25番11号 久光製薬株式会社 筑波研究所内

【氏名】 前田 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台1丁目25番11号 久光製薬株式会社 筑波研究所内

【氏名】 西 芳弘

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台1丁目25番11号 久光製薬株式会社 筑波研究所内

【氏名】 有本 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台1丁目25番11号 久光製薬株式会社 筑波研究所内

【氏名】 肥後 成人

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市観音台1丁目25番11号 久光製薬株式会社 筑波研究所内

【氏名】 佐藤 秀次

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同印刷株式会社内

【氏名】 小川 達也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同印刷株式会社内

【氏名】 高橋 抄織

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同印刷株式会社内

【氏名】 瀧田 泰司

【特許出願人】

【識別番号】 000160522

【氏名又は名称】 久光製薬株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000162113

【氏名又は名称】 共同印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090583

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100098110

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 みどり

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 屈曲加工部を有する支持体と、支持体上で屈曲加工部を通して形成された電極層と、屈曲加工部を通る電極層上に形成された絶縁層とを備え、絶縁層を構成する誘電体のうち少なくとも 1 つの誘電体のガラス転移温度が 25℃以下であることを特徴とする電極構造体。

【請求項 2】 絶縁層の厚さが、0.5 μm ～100 μm であることを特徴とする請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 3】 支持体が、ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはアルミニウムに絶縁フィルムをコーティングまたはラミネートした絶縁基材から構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電極構造体。

【請求項 4】 電極層が、銀、塩化銀およびカーボンからなる群の少なくとも 1 つの材料を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電極構造体。

【請求項 5】 屈曲加工部を通る電極層の部分が、カーบอนを主成分とするペーストにより構成されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電極構造体。

【請求項 6】 屈曲加工部の内角及びその共役角が 90 度～270 度であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電極構造体。

【請求項 7】 支持体上に端子部を有する電極層を形成する工程と、電極層の端子部上にガラス転移温度が 25℃以下の誘電体を含む絶縁層を形成する工程と、絶縁層を含む支持体の特定部分を屈曲加工する工程とを含むことを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 8】 絶縁層がスクリーン印刷により形成されることを特徴とする請求項 7 記載の電極構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、治療や診断の医療分野において用いられる生体適用電極として好適な電極構造体に関するものである。この種の電極構造体は、電気的エネルギーを利用して生体内へ生理活性物質を送達するための装置や、生体内から生体外へ診断物質を抽出するための装置に利用される。

【0002】

【従来の技術】

イオントフォレーシス（例えば、*Acta Dermatol venereol*, 64巻, 93ページ, 1984年）やエレクトロポレーション（例えば、特表平3-502416号公報、*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 90巻, 10504-10508ページ, 1993年）は、電気的なエネルギーを用いて皮膚や粘膜から薬物を送達する方法である。また、同じ原理を用いて、生体内から診断物質を取り出して病状を観察する方法がある（例えば、*Nature Medicine*, 1巻, 1198-120ページ, 1995年）。これらの方法を実施するために、生理活性物質を送達するための装置、および生体内から診断物質を取り出すための装置は、いずれも電極を含む電極構造体が必要である。

【0003】

通常、電極構造体には、電解質を含む高分子などのゲルを添加するための窪みが設けられる。電極構造体は例えば次のようにして作製される。まず、端子付き電極層を平坦なフィルム上に塗工し、さらに電極として機能する部位以外に電気的絶縁層を設け、この電極層および絶縁層を塗工した平坦なフィルムを成形することにより、窪みを有するカップ状の電極構造体を作製する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来においては、窪みを有するカップ状の電極構造体を作製する場合、成形時に屈曲加工部において電極層や絶縁層に割れが生ずるという問題があった。このような割れは、電極層の露出により漏電のおそれがあるので是非とも避けなければならない。

【0005】

従って本発明の目的は、屈曲加工部において電極層や絶縁層に割れの生じにくい電極構造体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、屈曲加工部を有する支持体と、支持体上で屈曲加工部を通して形成された電極層と、屈曲加工部を通る電極層上に形成された絶縁層とを備え、絶縁層を構成する誘電体のうち少なくとも1つの誘電体のガラス転移温度が25℃以下である電極構造体により、達成される。ここで、絶縁層の厚さは0.5μm～100μmとすることができる。また、支持体はポリエチレンテレフタレートフィルムまたはアルミニウムに絶縁フィルムをコーティングまたはラミネートした絶縁基材から構成することができる。電極層は銀、塩化銀およびカーボンからなる群の少なくとも1つの材料を含むことができる。屈曲加工部を通る電極層の部分はカーボンを主成分とするペーストにより構成することができる。屈曲加工部の内角及びその共役角は90度～270度とすることができる。

【0007】

また、本発明に係る電極構造体の製造方法は、支持体上に端子部を有する電極層を形成する工程と、電極層の端子部上にガラス転移温度が25℃以下の誘電体を含む絶縁層を形成する工程と、絶縁層を含む支持体の特定部分を屈曲加工する工程とを含むものである。ここで、絶縁層はスクリーン印刷により形成されることが好ましい。

このように構成することによって、屈曲加工部において電極層や絶縁層に割れの生じにくい電極構造体を得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

図1は、成形前の本発明に係る電極構造体の一構成例を示す図で、(a)は平面図、(b)は(a)のX-X'断面図である。図示のように、支持体3の上に端子部5を有する電極層1が形成されており、さらに、電極層1の端子部5を含む支持体3の上に絶縁層2が形成されている。絶縁層2は、誘電体のペーストを

例えばスクリーン印刷により塗工したものである。

【0009】

図2は、成形後の本発明に係る電極構造体の一構成例を示す断面図である。図のように、支持体3は、絶縁層2を含む部分において屈曲加工されている。これにより支持体3に窪みが形成される。したがって支持体3は、成形時に形成された屈曲加工部4を有する。電極層1の端子部5は支持体3上で屈曲加工部4を通して外部に引き出されている。絶縁層2は、屈曲加工部4を通る電極層1の端子部5上に位置する。

【0010】

成形時において電極層や絶縁層に割れを生じる原因は主に次の2つであることを本発明者は見出した。

- (1) 成形時に絶縁層が伸びない。
- (2) 成形時に電極層がフィルムの伸びに追従しない。

本発明はこれらの原因究明をもとになされたものである。

【0011】

まず、絶縁層に用いられる誘電体を種々試した。その結果、誘電体のガラス転移温度が25℃以下のものを用いると成形時に割れを生じず、さらにガラス転移温度が0℃以下のもの、特に-20℃以下のものを使用することで屈曲加工部の角度が大きい（共役角が大きい）場合にも割れが生じないことを見出した。

誘電体の絶縁層の厚さは、0.5 μm ～100 μm 、好ましくは2 μm ～50 μm とされる。この厚さがあれば、絶縁層は、絶縁性を保持したまま柔軟に伸びに対応できる。

【0012】

誘電体の材料としては、例えば、ポリジエン、ポリアクリル、ポリメタクリル、アクリルアミド、ポリエチレン、ポリビニルエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリアミド（ナイロン）、ポリアセタール、ポリプロピレンが挙げられるが、これらに限定されない。

誘電体の塗工方法としてはスクリーン印刷が用いられる。この方法は、塗工厚をコントロールしやすく、また印刷部位を正確なパターンで描けるなどの点で優

れている。

【0013】

次に、電極層（電極および端子部）は、銀、塩化銀およびカーボンの少なくとも1つを主成分とするペーストを用いるとよい。特に、陽極側の電極材料には銀、陰極側の電極材料には銀を含む塩化銀（銀／塩化銀）を用いることが分極しないのでよい。また、窪み成形時に電極端子部のストレスがかかる部分、即ち折れ曲がる部分（屈曲加工部）に割れを生じやすい。特にこの部分には、カーボンを主成分とする導電性ペーストを用いるとよい。カーボンを主成分とする導電性ペーストを印刷することで、電極端子部が追従性に富むようになり、電極層の端子部（カーボン層）だけでなく、その上部に積層される絶縁層にまで割れを生じにくくすることを本発明者は見出したのである。このときカーボン層の塗工厚は、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ とされる。この厚さにおいて電極層の端子部は導電性および追従性に優れている。

【0014】

支持体は、絶縁基材からなり、その上に電極や電極端子が塗工され、さらに窪みを有するカップ状に成形され、その窪みに薬物や電解質ゲルが保持される。そのため、支持体は成形性に富み、また成形後は変形しにくい材料でなければならない。支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムがこの条件に当てはまり、しかもこのフィルムは絶縁体なので、支持体として好適に用いることができる。

【0015】

また支持体として、成形性に優れているアルミニウム等の金属ベースのものを
用いることができる。これは導電性であるので、そのまま用いることはできず、
これら金属の表面に絶縁コートまたは、ラミネートを施す必要がある。絶縁コー
トの材料としては、例えば、ポリジエン、ポリアクリル、ポリメタクリル、アク
リルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリビニルエステル、ポリ
スチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、
ポリアミド、ポリアセタール、ポリアクリロニトリルが挙げられるが、これらに

限定されない。絶縁ラミネートの材料としては、例えば、ポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セロファン、ポリアクリロニトリルが挙げられるが、これに限定されない。

【0016】

金属ベースの支持体としてはアルミニウムが入手しやすく好ましい。図3は、本発明に用いられる支持体の一例を示す図である。本例の支持体は、図示のように、アルミニウム31に絶縁フィルム32をコートまたはラミネートして作製される。アルミニウム31は、好ましくは厚さ $6\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $12\mu\text{m}$ ～ $75\mu\text{m}$ とされる。このようにして作製したアルミ絶縁フィルムは成形性に優れており、絶縁基材として適している。誘電体は電極端子部のみならず、支持体にも直接塗工しなければ、漏電などの問題を生じる。そのため、ポリエチレンテレフタレートフィルムやアルミ絶縁フィルムは誘電体や電極ペーストを塗工しやすいので支持体（絶縁基材）として適している。

【0017】

屈曲加工部は、平面に対して支持体を20度以上折り曲げて形成される部分を指す。図2において、屈曲加工部4の各部の角度について、折り曲げられた角度を屈曲角 α 、それにより生ずる絶縁層2の側の角をそれぞれ内角 b 、 b' 、絶縁層2の側と反対側の角をそれぞれ共役角 c 、 c' として示す。内角およびその共役角はともに90度～270度の範囲であれば絶縁層や電極層に割れは生じにくい、この範囲より小さい場合や大きい場合には割れが生じやすくなる。

【0018】

このように本発明は、優れた生体適用電極のための電極構造体を提供するために、絶縁層としての誘電体の選択、その塗工方法および塗工厚、および、電極層やその端子部の材料およびその塗工厚、および、支持体の材料およびその折れ曲げ角度などを規定するものである。

【0019】

【実施例】

実験例1

ガラス転移温度が、85, 67, 45, 40, 35, 25, 5, 1, -20,

- 2 9℃の誘電体を塗工した支持体（絶縁基材）を圧縮成形したときの屈曲加工部における割れの発生を評価した。

【 0 0 2 0 】

（実施例 1）

図 1 に示すように、支持体 3 として厚さ 5 0 μ m のアルミ板に厚さ 3 8 μ m のポリエステルをラミネートしたアルミ絶縁フィルムに、端子部 5 として厚さ約 2 0 μ m のカーボンペーストをスクリーン印刷により塗工した。また、電極層 1 として銀含量が 9 0 % (w/w) の銀ペーストを厚さ 4 0 μ m で端子部 5 と一部重なるように円型に塗工した。乾燥後、絶縁層としてガラス転移温度が 2 5℃の誘電体（ポリエステル系樹脂、東洋紡（株）製、商品名バイロン GK 1 5 0）を端子部 5 の一部を覆うようにスクリーン印刷により厚さ 1 5 μ m で塗工した。これを圧縮成形により図 2 に示すような窪みを設けた。このときの屈曲加工部 4 における割れの発生を評価した。

【 0 0 2 1 】

（実施例 2）

ガラス転移温度が 5℃の誘電体（ポリエステル系樹脂、ユニチカ（株）製、商品名エリーテル UE 3 2 2 0）を実施例 1 と同様に評価した。

（実施例 3）

ガラス転移温度が 2℃の誘電体（ポリエステル系樹脂、ユニチカ（株）製、商品名エリーテル UE 3 2 2 1）を実施例 1 と同様に評価した。

（実施例 4）

ガラス転移温度が - 2 0℃の誘電体（ポリエステル系樹脂、ユニチカ（株）製、商品名エリーテル UE 3 4 0 0）を実施例 1 と同様に評価した。

（実施例 5）

ガラス転移温度が - 2 9℃の誘電体（ポリエステル系樹脂、ユニチカ（株）製、商品名エリーテル UE 3 4 1 0）を実施例 1 と同様に評価した。

【 0 0 2 2 】

（比較例 1）

実施例 1 と同様にアルミ絶縁フィルム（アルミに PET をラミネートしたフィ

ルム)に銀ペーストを印刷し、その後、ガラス転移温度が85℃の誘電体(ポリエステル系樹脂、ユニチカ(株)製、商品名エリーテルUE3690)をスクリーン印刷により厚さ15 μ mで塗工した。これを実施例1と同様に圧縮成形し、割れの発生を評価した。

(比較例2)

ガラス転移温度が67℃の誘電体(ポリエステル系樹脂、東洋紡(株)製、商品名パイロンGK200)を実施例1と同様に評価した。

(比較例3)

ガラス転移温度が45℃の誘電体(ポリエステル系樹脂、ユニチカ(株)製、商品名エリーテルUE3210)を実施例1と同様に評価した。

(比較例4)

ガラス転移温度が40℃の誘電体(ポリエステル系樹脂、ユニチカ(株)製、商品名エリーテルUE3240)を実施例1と同様に評価した。

(比較例5)

ガラス転移温度が35℃の誘電体(ポリエステル系樹脂、ユニチカ(株)製、商品名エリーテルUE3500)を実施例1と同様に評価した。

実験例1の結果は表1に示すとおりである。

【0023】

【表1】

(表1)

	T _g (℃)	加工角度(共役角)	
		230°	250°
比較例1	85	18/18	18/18
比較例2	67	18/18	18/18
比較例3	45	18/18	18/18
比較例4	40	18/18	18/18
比較例5	35	18/18	18/18
実施例1	25	2/18	17/18
実施例2	5	0/18	16/18
実施例3	2	0/18	12/18
実施例4	-20	0/18	0/18
実施例5	-29	0/18	0/18

(割れを生じた個数/総数)

【0024】

表1に示すように、共役角 230° で加工した場合、誘電体のガラス転移温度が $5 \sim -29^{\circ}\text{C}$ のものは、電極構造体の総数18個中、割れを生じたものは無かった。また、誘電体のガラス転移温度が 25°C のものでは割れを生じたものはあったが、わずかであった。また共役角 250° で加工した場合、誘電体のガラス転移温度が $-20 \sim -29^{\circ}\text{C}$ のものについては割れを生じたものはなく、また 25°C でも割れが発生しないものが観察された。

【0025】

実験例2

電極端子部にカーボンペーストを用いた場合（実施例1、2）と、銀ペーストを用いた場合（比較例6、7）で割れの発生を比較した。

（比較例6）

図1に示すように、支持体3として厚さ $50\mu\text{m}$ のアルミ板に厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエステルをラミネートしたアルミ絶縁フィルムに、端子部5として銀含量が90%（w/w）で厚さ約 $20\mu\text{m}$ の銀ペーストをスクリーン印刷により塗工した。また、電極層1としてこの銀ペーストを厚さ $40\mu\text{m}$ で端子部5と一部重なるように円型に塗工した。乾燥後、絶縁層としてガラス転移温度が 25°C の誘電体（ポリエステル系樹脂、東洋紡（株）製、商品名バイロンGK150）を端子部5の一部を覆うようにスクリーン印刷により厚さ $15\mu\text{m}$ に塗工した。これを圧縮成形により図2に示すような窪みを設けた。このときの屈曲加工部4における割れの発生を評価した。

（比較例7）

ガラス転移温度が 5°C の誘電体（ポリエステル系樹脂、ユニチカ（株）製、商品名エリーテルUE3220）を用いて、比較例6と同様に評価した。

実験例2の結果は表2に示すとおりである。

【0026】

【表 2】

(表 2)

	カーボンの有無	T _g (℃)	加工角度 (共役角)
			250°
比較例 6	無	25	18 / 18
比較例 7	無	5	18 / 18
実施例 1	有	25	17 / 18
実施例 2	有	5	16 / 18

(割れを生じた個数／総数)

【0027】

表 2 に示すように、共役角 250° で加工した場合、実施例 1, 2 のように屈曲加工部にカーボンを用いたものは、ガラス転移温度が 25℃ や 5℃ の誘電体の場合でも、割れの発生がないものが観察されたが、比較例 6, 7 のようにカーボンを用いないものは、全ての例で割れが観察された。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、屈曲加工部において電極層や絶縁層に割れの生じにくい電極構造体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

成形前の本発明に係る電極構造体の一構成例を示す図で、(a) は平面図、(b) は (a) の X-X' 断面図である。

【図 2】

成形後の本発明に係る電極構造体の一構成例を示す断面図である。

【図 3】

本発明に用いられる支持体の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 電極層
- 2 絶縁層
- 3 支持体

4 屈曲加工部

5 端子部

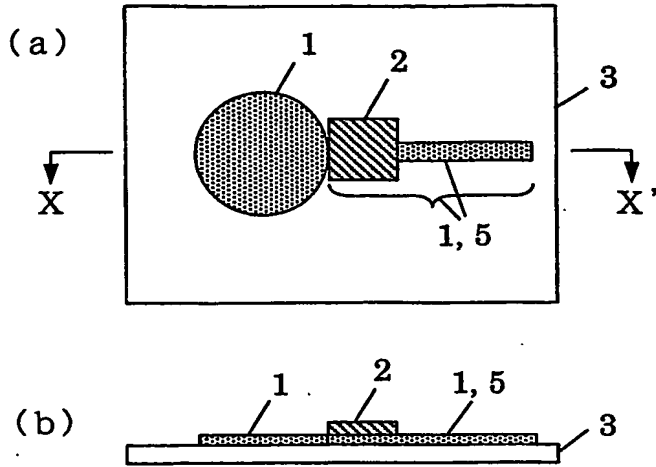
a 屈曲角

b, b' 内角

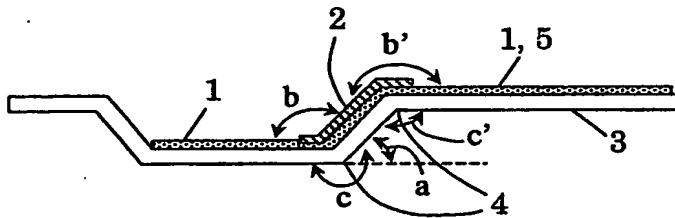
c, c' 共役角

【書類名】 図面

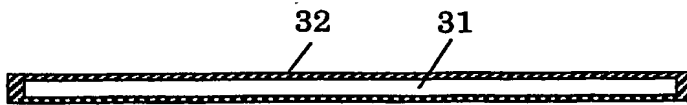
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 屈曲加工部において電極層や絶縁層に割れの生じにくい電極構造体を提供することにある。

【解決手段】 電極構造体は、屈曲加工部 4 を有する支持体 3 と、支持体上で屈曲加工部 4 を通して形成された電極層 1 と、屈曲加工部 4 を通る電極層 1 上に形成された絶縁層 2 とを備える。絶縁層 2 を構成する誘電体のガラス転移温度は、25℃以下とされる。電極層 1 は銀、塩化銀およびカーボンからなる群の少なくとも 1 つの材料を含むものであり、特に屈曲加工部 4 を通る電極層 1 の端子部 5 はカーボンを主成分とするペーストにより構成される。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-047029
受付番号	50200249514
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 2月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 2月22日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000160522]

1. 変更年月日	1990年 9月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	佐賀県鳥栖市田代大官町408番地
氏 名	久光製薬株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000162113]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都文京区小石川4丁目14番12号
氏 名	共同印刷株式会社